

BLOWING AGENT

Publication number: JP2001354793 (A)

Publication date: 2001-12-25

Inventor(s): ARIMA HIROAKI

Applicant(s): KANSAI RES INST

Classification:

- international: C08J9/04; C08K9/04; C08L101/00; C08J9/00; C08K9/00; C08L101/00;
(IPC1-7): C08J9/04; C08L101/00

- European:

Application number: JP20000174734 20000612

Priority number(s): JP20000174734 20000612

[View INPADOC patent family](#)

[View list of citing documents](#)

Abstract of JP 2001354793 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a blowing agent capable of forming uniform and fine cells and reducing environment pollution and to provide a method of manufacturing the same, and a resin foam. **SOLUTION:** The blowing agent is prepared by incorporating (retaining) a gas generative component (including, for example, water) by the action of heat in inorganic fine particles. The gas generative component includes, for example, a volatile substance (water) and a decomposable substance (thermally decomposable azo compound) which can generate a gas at 80-300 deg.C. The inorganic fine particles may be porous particles. Furthermore, an organic layer may be formed on the surfaces of the inorganic fine particles. The organic layer may be formed of, for example, an anionic surface active agent or a silane coupling agent and may be formed of a polymer of a (meth)acrylic monomer or the like.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-354793

(P2001-354793A)

(43) 公開日 平成13年12月25日 (2001.12.25)

(51) Int.Cl.⁷

C 08 J 9/04
C 08 K 9/04
C 08 L 101/00

識別記号

C E R

P I

C 08 J 9/04
C 08 K 9/04
C 08 L 101/00

チヤコト⁷ (参考)

C E R 4 F 0 7 4
4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数16 O.L. (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-174734(P2000-174734)

(22) 出願日 平成12年6月12日 (2000.6.12)

(71) 出願人 59116/430

株式会社関西新技術研究所
大阪府大阪市中央区平野町4丁目1-2

(72) 発明者 在間 弘朗

京都市下京区中堂寺南町17 京都リサーチ
パーク 株式会社関西新技術研究所内

(74) 代理人 100090686

弁理士 岩田 先生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発泡剤

(57) 【要約】

【課題】 均一で微細な気泡を形成できるとともに、環境に対する負荷を低減できる発泡剤、その製造方法及び樹脂発泡体を提供する。

【解決手段】 発泡剤は、熱の作用によりガスを発生可能な成分(例えば、水など)を無機微粒子中に含有(保持)させることにより調製する。ガスを発生可能な成分は、80～300℃でガス発生可能である揮発性物質(水)又は分解性物質(熱分解性のアゾ化合物)などが含まれる。無機微粒子は、多孔性粒子であってもよい。さらに、無機微粒子表面に有機層が形成されていてもよい。有機層は、例えば、アニオン性界面活性剤やシランカップリング剤などで形成されていてもよく、(メタ)アクリル系单量体の重合体などで形成されていてもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】樹脂発泡体を得るための発泡剤であって、加熱によりガスを発生可能な成分を含む無機微粒子で構成された発泡剤。

【請求項2】ガスを発生可能な成分が、揮発性物質及び分解性物質から選択された少なくとも1種であり、かつ80～300°Cにおいてガスを発生可能である請求項1記載の発泡剤。

【請求項3】揮発性物質が水である請求項2記載の発泡剤。

【請求項4】分解性物質が、熱分解性のアゾ化合物である請求項2記載の発泡剤。

【請求項5】無機微粒子100重量部に対して、ガスを発生可能な成分1～100重量部を含む請求項1記載の発泡剤。

【請求項6】無機微粒子が、多孔性粒子である請求項1記載の発泡剤。

【請求項7】無機微粒子が、シリカ、アルミナ、チタニア及びジルコニアから選択された少なくとも1種である請求項1記載の発泡剤。

【請求項8】無機微粒子の平均粒子径が、1nm～10μmである請求項1記載の発泡剤。

【請求項9】無機微粒子表面に有機層が形成されている請求項1記載の発泡剤。

【請求項10】有機層が、無機微粒子と吸着又は結合可能な結合性基と、疎水性基とを有する化合物で構成されている請求項9記載の発泡剤。

【請求項11】結合性基と疎水性基とを有する化合物が、界面活性剤及び水分解性基を有する有機金属化合物から選択された少なくとも1種である請求項10記載の発泡剤。

【請求項12】有機層が、重合開始基を有し、かつ無機微粒子に対して吸着又は結合可能な有機化合物を介して、無機微粒子と結合した重合性单量体の重合体で構成されている請求項9記載の発泡剤。

【請求項13】平均粒子径5nm～1μmのシリカ及びアルミナから選択された少なくとも1種の無機微粒子で構成され、この無機微粒子が水を含有する発泡剤であって、前記無機微粒子表面に界面活性剤で構成された有機層が形成されている請求項1記載の発泡剤。

【請求項14】無機微粒子に、加熱によりガスを発生可能な成分を保持させる請求項1記載の発泡剤を製造する方法。

【請求項15】加熱によりガスを発生可能な成分を保持した無機微粒子を、この無機微粒子と吸着又は結合可能な結合性基と疎水性基とを有する化合物で処理する請求項14記載の製造方法。

【請求項16】請求項1記載の発泡剤を用いて発泡した樹脂発泡体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、均一で微細な気泡を有する高品質の樹脂発泡体を得るために有用な発泡剤、その製造方法及び前記発泡剤を使用して得られた樹脂発泡体に関する。

【0002】

【従来の技術】樹脂発泡体では、気泡の形状や発泡倍率などを調節することにより新たな性質(特に、断熱性、吸音性、弾力性、軽量化などの諸性質)を付与できるため、1種の樹脂であっても多くの用途をまかうことができる。そのため、樹脂発泡体は、種々の分野に使用されている。近年、樹脂発泡体の利用が増加するにつれ、樹脂発泡体に対して高品質、高性能化の要求が高まっており、そのためには樹脂発泡体が、(A)均一で微細な気泡を有し、(B)発泡率が高く、(C)環境負荷の小さい発泡方法で製造できることが求められている。

【0003】ボリエチレン、ボリプロピレン、ボリстиレンなどの汎用樹脂発泡体の製造方法としては、(1)気体混入法、(2)発泡剤分解法、(3)溶剤噴散法などが知られている。前記方法のうち、(1)の方法では、窒素、二酸化炭素などの気体を用いて発泡を行うが、ボリオレフィン系樹脂などの樹脂では前記気体が樹脂中に均一に分散せず、微細な気泡を有する発泡体を得るのが困難である。また、(2)の方法では、分解性発泡剤として、主に、多量のアゾカルボンアミドなどが用いられているため、分解生成物であるアミンの臭気が問題になっている。(3)の方法では、フロン、ブタンなどの低沸点有機化合物を用いるため、放出された発泡剤による環境汚染が問題になる。

【0004】このように、従来の方法では、均一で微細な気泡を有する樹脂発泡体を得るのが困難であるとともに、有害成分を放出する発泡剤を多量に使用するため環境問題の点でも好ましくない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、均一で微細な気泡を形成できるとともに、環境に対する負荷を軽減できる発泡剤、その製造方法及び前記発泡剤を用いて得られた樹脂発泡体を提供することにある。

【0006】本発明の他の目的は、樹脂との親和性に優れ、樹脂中に均一に分散し、ナノサイズの気泡を形成できる発泡剤及びその製造方法を提供することにある。

【0007】本発明のさらに他の目的は、均一で微細な気泡を有する樹脂発泡体を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を達成するため観察検討した結果、加熱によりガスを発生可能な成分(水などの安全性の高い成分など)を含む無機微粒子で発泡剤を構成すると、前記発泡剤が樹脂中に均一に分散し、均一で微細な気泡を有する樹脂発泡体

が得られるとともに、環境負荷が小さいことを見出し、本発明を完成した。

【0009】すなわち、本発明の発泡剤は、加熱によりガスを発生可能な成分を含む無機微粒子で構成できる。ガスを発生可能な成分としては、80～300°Cでガスを発生可能な揮発性物質（水など）や分解性物質（熱分解性のアゾ化合物など）などが使用できる。無機微粒子100重量部に対して、ガス発生可能な成分1～100重量部程度を含む。無機微粒子は、多孔性粒子（例えば、特定の粒子径（5nm～1μm程度）を有するシリカやアルミナなど）であってもよい。さらに、無機微粒子表面に有機層が形成されていてもよい。有機層は、無機微粒子と吸着又は結合可能な結合性基と、疎水性基とを有する化合物で構成されていてもよい。このような化合物としては、界面活性剤や加水分解性基を有する有機金属化合物などが使用できる。有機層は、堆積開始基を有し、かつ無機微粒子に対して吸着又は結合可能な有機化合物（前記有機化合物残基）を介して、無機微粒子と結合した重合性单体量の重合体で構成されていてもよい。

【0010】本発明には、無機微粒子に前記ガスを発生可能な成分を保持させて前記発泡剤を製造する方法、前記発泡剤を用いて発泡した樹脂発泡体も含まれる。

【0011】

【発明の実施の形態】樹脂発泡体を得るための発泡剤は、熱の作用によりガスを発生可能な成分（以下、ガス発生成分という場合がある）を含む無機微粒子で構成されている。

【0012】【ガス発生成分】ガス発生成分としては、樹脂の成形温度においてガスを発生する物質であればよく、例えば、80～300°C、好ましくは90～270°C、さらに好ましくは95～250°C、特に100～230°Cの範囲で揮発（気化）する揮発性物質、前記温度範囲で分解してガスを発生する分解性物質などが挙げられる。

【0013】前記揮発性物質としては、環境負荷の小さい非ハロゲン系化合物、例えば、水、アルコール類（メタノール、エタノール、プロパンノール、ブタノールなどのC₁₋₁₂アルコール；シクロヘキサノールなどのC₆₋₁₀シクロアルカノール；エチレンジリコール、ブロビレングリコールなどのC₂₋₄アルキレンジリコール、グリセリン、ベンタエリスリトールなど）、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテルなどの脂肪族炭化水素類、トルエンなどの芳香族炭化水素類、エーテル類〔テトラヒドロフラン、エチレンジリコールモノメチルエーテルなどのセロソルブ類など〕、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類などが使用できる。これらの揮発性物質は、単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。

【0014】好ましい揮発性物質は、水、アルコール類、脂肪族炭化水素、特に環境負荷の点から水などであ

る。

【0015】このような揮発性物質は、前記温度範囲で気化すればよく、必ずしも前記温度範囲に沸点を有する必要はないが、通常、60～300°C、好ましくは70～250°C、さらに好ましくは80～230°C程度の範囲に沸点を有し、常温（25°C）で液体である物質が使用される。

【0016】分解性物質としては、熱の作用（加热など）により分解してガス（例えば、水蒸気、炭酸ガス、窒素ガス、アミン類など）を生成する物質、例えば、アゾジカルボンアミド、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、アゾヘキサヒドロベンゾニトリル、ジアゾアミノベンゼンなどのアゾ化合物；ベンゼンスルホニルヒドラジド、p-トルエンスルホニルヒドラジド、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホニルヒドラジド、ジフェニルオキシド-4, 4'-ジスルホニルヒドラジドなどのスルホニルヒドラジド化合物；N, N'-ジニトロソベンタメチレンテトラミン、N, N'-ジニトロソ-N, N'-ジメチルテレフタルアミドなどのアゾ化合物が挙げられる。これららの分解性物質は、単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。好ましい分解性物質には、アゾジカルボンアミドなどの熱分解性アゾ化合物が含まれる。前記分解性物質は前記温度範囲で分解すればよく、分解性物質の分解温度は、90～350°C、好ましくは100～300°C、さらに好ましくは130～270°C、特に150～250°C程度である。

【0017】前記分解性物質のガス発生量（特に、窒素ガス発生量）としては、標準状態において、10～200ml/g、好ましくは50～1500ml/g、さらに好ましくは80～1000ml/g程度である。

【0018】なお、必要により、慣用の発泡助剤（クエン酸、サリチル酸などの有機酸、尿素など）を併用し、前記ガス発生成分と共に無機微粒子に保持させてもよい。

【0019】〔無機微粒子〕無機微粒子としては、前記ガス発生成分を含有可能であれば特に制限せず、例えば、金属酸化物（シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、酸化亜鉛など）；金属水酸化物（水酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、水酸化チタン、水酸化ジルコニウムなど）；金属炭酸塩（炭酸カルシウムなど）；硫酸塩（硫酸バリウム、二硫化モリブデンなど）；天然物（マイカ、タルク、石粉、ケイ藻土、カオリין、クレー、火山灰、石炭灰、ベントナイトなど）；活性炭などが挙げられる。これらの無機微粒子は、単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。

【0020】無機微粒子の形状は、前記ガス発生成分を保持できる限り特に制限されず、球状、非球状（塊円状、多角形状、板状、針状、柱状など）、無定形であつてもよい。また、無機微粒子はゾルの形態で使用してもよい。

【0021】前記無機微粒子の平均粒径（無機微粒子が非球状の場合にはその外接円の平均径）は、例えば、 $1\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10\text{nm} \sim 0.5\mu\text{m}$ （特に $10\text{nm} \sim 100\text{nm}$ ）程度である。粒子の平均粒径が小さすぎると、前記ガス発生成分の保持能が低下し、大きすぎると生成した気泡が大きくなり易い。平均粒径が前記範囲の無機微粒子は、樹脂中に均一に分散する。また、無機微粒子の平均粒径がナノメーターサイズであると、微細な気泡を形成できることと相まって、透明性の高い樹脂発泡体を得ることができる。

【0022】好ましい無機微粒子としては、通常、ガス発生成分に対する吸着又は保持能の高い粒子（シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアなど）が挙げられる。特に、多孔性であり、かつ樹脂と屈折率が近い微粒子（シリカ、アルミナなど）が好ましい。

【0023】多孔性粒子の平均孔径は、前記ガス発生成分を孔内に保持できる限り特に制限されず、例えば、 $0.5 \sim 500\text{nm}$ 、好ましくは $3 \sim 100\text{nm}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 50\text{nm}$ （特に $10 \sim 50\text{nm}$ ）程度である。細孔容積は、 $0.1 \sim 1\text{ml/g}$ 、好ましくは $0.15 \sim 0.9\text{ml/g}$ 、さらに好ましくは $0.2 \sim 0.8\text{ml/g}$ 程度である。また、多孔性粒子の比表面積は、 $3.0 \sim 3000\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $5.0 \sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $10.0 \sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 程度である。

【0024】無機微粒子中に含まれる前記ガス発生成分の含有量は、無機微粒子 100重量部 に対して $1 \sim 100\text{重量部}$ 、好ましくは $2 \sim 80\text{重量部}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 60\text{重量部}$ 程度である。ガス発生成分の含有量が少ないと発泡事が低下する。なお、ガス発生成分が水である場合、含水率は、例えば、発泡剤に対して $1 \sim 50\text{重量\%}$ 、好ましくは $5 \sim 40\text{重量\%}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 30\text{重量\%}$ 程度である。

【0025】「有機層」ガス発生成分を保持する無機微粒子表面には有機層が形成されていてもよい。有機層を形成すると、前記ガス発生成分を無機微粒子中に安定に保持できるとともに、樹脂との親和性を大きく向上できる。また、発泡温度を調整することも可能である。

【0026】前記有機層は、前記無機微粒子と吸着又は結合可能な結合性基と、疎水性基とを有する化合物（例えば、界面活性剤、加水分解性基を有する有機金属化合物など）で構成できる。前記結合性基としては、例えば、硫酸基、スルホン酸基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、リン酸基、ホスホニウム基、アミノ基、親水性複素環基、多糖基（ショ糖エーステル、ソルビトール、ソルビット、ソルビタン、ソルビタンエーステル残基など）、ポリエーテル基（ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン基などのポリオキシC₂₋₄アルキレン基など）、加水分解性基（メトキシ、エトキシ、プロポキシ

シ、イソアプロボキシ、ブロキシ基などのC₁₋₄アルコキシ基、ハロゲン原子（臭素、塩素原子など））などが挙げられる。なお、結合性基がアニオン性基（硫酸基、スルホン酸基、カルボキシル基など）の場合、種々の塩基と塩を形成していくてもよい。塩基としては、無機塩基（例えば、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属、アミニウムなど）、有機塩基（例えば、アミン類など）が挙げられる。また、結合性基がカチオン性基（例えば、アミノ基）の場合には、酸、例えば無機酸（塩酸、硫酸など）、有機酸（酢酸など）と塩を形成してもよい。さらに、カチオン性基は、アニオン性基（特に、カルボキシル基、硫酸基）と塩を形成してもよい。また、結合性基として、カチオン性基及びアニオン性基の両方を有していくてもよい。好ましい結合性基には、イオン性基（アニオン性基、カチオン性基）、加水分解性基が含まれる。

【0027】疎水性基としては、界面活性剤の疎水性基として作用する基（例えば、高級脂肪酸残基、高級アルコール残基、アルキルアーリール基など）が挙げられる。高級脂肪酸としては、例えば、カプリル酸、カブリノ酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ダチュリノ酸、ステアリン酸、アラキノ酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸などの炭素数8~30の飽和脂肪酸（好ましくは炭素数10~28の飽和脂肪酸、さらに好ましくは12~26飽和脂肪酸）；リンデル酸、マッコウ酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、ガドレイン酸、エルカ酸、プラシジン酸などの炭素数12~30の不飽和脂肪酸（好ましくは炭素数14~28の不飽和脂肪酸、さらに好ましくは炭素数14~26の不飽和脂肪酸）などが挙げられる。疎水性基としては、これらの高級脂肪酸残基又は前記高級脂肪酸に対応する高級アルコール残基（例えば、オクチル、ノビル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル（セチル）、オクタデシルなどのC₈₋₂₄高級脂肪酸残基（好ましくはC₁₂₋₂₂高級脂肪酸残基、さらに好ましくはC₁₂₋₂₆高級脂肪酸残基））などが挙げられる。

【0028】また、アルキルアーリール基としては、例えば、イソプロピルフェニル、ブチルフェニル、アミルフェニル、ヘキシルフェニル、オクチルフェニル、ノニルフェニル、デシルフェニル、ドデシルフェニル、テトラデシルフェニルなどのアルキルアーリール基（好ましくはC₁₋₂₀アルキル-C₆₋₁₈アリール基、さらに好ましくはC₆₋₁₆アルキル-C₆₋₁₂アリール基、特にC₆₋₁₆アルキルアーリール基）などが挙げられる。

【0029】これらの中には、種々の置換基（例えば、C₁₋₄アルキル基など）が置換していくてもよい。

【0030】前記結合性基及び疎水性基を有する化合物としては、界面活性剤（例えば、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤）、

加水分解性基を有する有機金属化合物などが挙げられる。

【0031】前記界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤（例えば、アルキル硫酸塩（ラウリル硫酸ナトリウムなどのC₈₋₂₀アルキル硫酸塩など）、高級アルコール硫酸エチル塩（ラウリルアルコール硫酸エチル塩などのC₈₋₂₀アルコール硫酸エチル塩など）、高級アルギルドリエチレングリコール硫酸エチル塩、α-オレフィン硫酸エチル塩、アリールスルホン酸塩（ベンゼンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩など）、アルキルアリールスルホン酸塩（例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩（ドデシルベンゼンスルホンナトリウムなどのC₈₋₂₀アルキルベンゼンスルホン酸塩など）、アルキルカブレンスルホン酸塩など）、α-オレフィンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、α-スルホ脂肪酸エチル塩（スルホカブク酸塩など）、高級脂肪酸塩（ラウリル酸ナトリウム、オイレン酸ナトリウムなどのC₈₋₂₀脂肪酸塩など）、N-アシルアミノ酸塩など）；カチオン性界面活性剤〔アルキルトリC₁₋₄アルキルアンモニウムハライド（塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムなどのC₈₋₂₀アルキルトリメチルアンモニウムハライドなど）、N-アーバルキルアルカニアミドアンモニウムハライド、アルキルビリジニウムスルファートなど〕；ノイオン性界面活性剤〔例えば、ポリオキシアルキレン誘導体（ポリオキシエチレンジリセリンモノステアレートなどのポリオキシアルキレングリセリン脂肪酸エチル、ソルビタンモノラウリル酸エチルボリオキシエチレン付加体など）など〕；界面活性剤などが挙げられる。これらの界面活性剤は単独又は二種以上組合せて使用できる。

【0032】前記有機金属化合物を構成する金属としては、周期律表IIIB族、IVa族およびVb族金属元素、例えば、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ケイ素、特にアルミニウムおよびケイ素（中でもケイ素）である。これらの金属は単独又は二種以上使用していくてもよい。

【0033】加水分解性基を有する有機金属化合物としては、慣用のシランカッピング剤（例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどのテトラC₁₋₄アルコキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシランなどのモノC₁₋₄アルキルトリC₁₋₄アルコキシシラン、ジメチルジエトキシシランなどのジアルリルジC₁₋₄アルコキシシランなど）；アルミニウムカッピング剤（例えば、トリメトキシアルミ

ネート、トリエトキシアルミニート、トリプロポキシアルミニートなど）；チタンカッピング剤（例えば、トリメトキシチタネート、テトラメトキシチタネート、テトラエトキシチタネート、テトラプロポキシチタネート、クロロトリメトキシチタネート、エチルトリメトキシチタネート、メチルトリエトキシチタネート、エチルトリエトキシチタネート、ジエチルジエトキシチタネート、フェニルトリメトキシチタネート、フェニルトリエトキシチタネートなど）；ジルコニウムカッピング剤（例えば、前記チタンカッピング剤に対応するジルコネートなど）が例示できる。

【0034】前記結合性基及び疎水性基を有する化合物の使用量は、無機微粒子100重量部に対し、0.01～100重量部、好ましくは0.1～50重量部、さらに好ましくは0.5～30重量部（例えば、1～30重量部）程度である。

【0035】なお、重合性基を有する界面活性剤、重合性基及び加水分解性基を有する有機金属化合物（以下、重合性基を有する有機化合物という場合がある）などを使用すれば、重合性单量体を重合させて有機層を形成できる。前記重合性基としては、重合性不飽和基（例えば、ビニル、イソブロペニル、（メタ）アクリロイルなどのエチレン性不飽和基）などが挙げられる。

【0036】疎合性基を有する界面活性剤としては、前記界面活性剤の疎水性基（C₈₋₂₄アルキル基、C₆₋₁₈アルキル-C₆₋₁₂アリール基など）に前記重合性不飽和基を導入した界面活性剤などが例示できる。例えば、疎合性基（ビニル基、アクリロイル基など）を有するアルキルスルホン酸塩（1-ビニルテトラデシルスルホン酸ナトリウムなど）；疎合性基を有するアルキルトリアルキルアンモニウムハライド（1-（メタ）アクリロイルヘキサデシル）トリメチルアンモニウムクロライドなど）；疎合性基を有するポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（1-アリルオキシメチル-2-ノノルフェニルオキシエクノールエチレンオキサイド付加体など）などが含まれる。

【0037】重合性基及び加水分解性基を有する有機金属化合物としては、例えば、（メタ）アクリロイル基を有する化合物[N-(3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシ)プロピル]-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルメチルシロキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリス(トリメチルシリコキシ)シラン、3-(メタ)アクリロキシシリコキシシラン、3-(メタ)アクリロキシシリコビルトリス(トリメチルシリコキシ)シラン、3-(メタ)アクリロキシリコビルトリス(メトキシエトキシ)シラン、3-(メタ)

アクリロキシプロピルメチルジクロロシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリクロロシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルジメチルクロロシラン、(メタ)アクリロキシプロペニルトリメトキシシランなど]、アリル基を有する化合物[アリルトリクロロシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリス(トリメチルシリコキシ)シランなど]、ビニル基を有する化合物[ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルエチルジクロロシラン、ビニルメチルビス(メチルエチルケトキシミン)シラン、ビニルメチルビス(トリメチルシリコキシ)シラン、ビニルメチルジエセトキシシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルメチルジエチルシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリス-ヒーブトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルトリス(七-ブチルバーオキシ)シラン、ビニルトリスイソブロペノキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シランなど]、KBM1003(商品名:信越化学工業(株)製)、KBM1063(商品名:信越化学工業(株)製)、KDM1103(商品名:信越化学工業(株)製)、KBM1403(商品名:信越化学工業(株)製)、KBM503(商品名:信越化学工業(株)製)、KBM502(商品名:信越化学工業(株)製)、KBM5103(商品名:信越化学工業(株)製)、KBM5102(商品名:信越化学工業(株)製)、KBM5403(商品名:信越化学工業(株)製)などが例示できる。

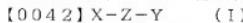
[0038]前記重合性基を有する有機化合物の使用量は、無機微粒子100重量部に対し、0.01~1.0重量部、好ましくは0.1~5重量部、さらに好ましくは0.5~5重量部(例えば、1~5重量部)程度である。

[0039]なお、前記重合性基を有する有機化合物を用いて、重合性单量体の重合を行うと、無機微粒子表面に重合体の有機層を形成できる。また有機層は、その厚み、強度、耐久性などを精度よくコントロールできる。例えば、ガス発生成分を保持する無機微粒子をコアとする、コア/シェル型微粒子を得ることができ、発泡温度をコントロールできる。

[0040]なお、反応条件によっては、無機微粒子に結合しないフリーの高分子化合物が多く生成する場合がある。そこで、前記有機層を、重合開始基を有し、無機微粒子に対して吸着又は結合可能な有機化合物を用いて、重合性单量体を重合すると、無機微粒子表面で重合性单量体を確実に重合でき、微粒子表面に効率よく有機層を形成できる。重合開始剤としては、重合開始剤として機能する基、例えば、熱や光によりラジカル、カチオ

ン、アニオンなどを発生する基(例えば、アゾ基、過酸化基(ペオキシン基)、ケト基(α -ジケト基)、過硫酸基などの重合開始基)が含まれる。このような重合開始基を有する有機化合物(重合開始基を有する界面活性剤や加水分解性基を有する有機金属化合物など)を使用すれば、効率よく重合性单量体を重合でき、無機微粒子表面に有機層を形成し易い。

[0041]前記重合開始基を有する界面活性剤及び重合開始基を有するシランカップリング剤としては、例えば、下記式(I)で表される化合物などが使用できる。



(式中、Xは結合性基を有するユニット、Yは疎水性基を有するユニット、Zは重合開始基を有するユニットを示す)

Xで表される結合性基を有するユニットは、前述の無機微粒子と吸着又は結合可能な結合性基(例えば、カルボニル基、硫酸基、スルホニル基、アルコキシリル基など)を含むユニットであり、Yで表される疎水性基を有するユニットは、前記疎水性基(例えば、C_{8~24}高級脂肪酸残基、C_{1~20}アルキル-C_{6~12}アリールなど)を含むユニットである。このようなユニットには、Zの末端との反応により生成する結合が含まれていてもよい。結合の種類としては、特に制限されないが、炭素-炭素結合、エステル結合(-C(=O)O-, -OC(=O)-)、アミド結合(-NH-C(=O)-, -C(=O)-NH-)、エーテル結合(-U-)、ウレタン結合(-OC(=O)-NH-, -NH-C(=O)O-)、ウレア結合(-NH-C(=O)-NH-)などが挙げられる。

[0043] Zで表されるユニットは、前記重合開始基(アゾ基など)を含むユニットであり、さらに、スペーサー基として、例えば、アルキレン基(メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ベンチレン、ヘキシレンなどのC_{1~10}、好ましくはC_{2~6}アルキレン基)などを有していてもよい。これらのスペーサー基は、種々の置換基で置換されていてもよい。

[0044]式(I)で表される化合物のうち、好ましい化合物としては、下記式(H)で表される化合物が挙げられる。



(式中、R¹はC_{6~22}高級脂肪酸残基又はC_{1~20}アルキル-C_{6~12}アリール基、R²はカルボキシル基、硫酸基、スルホン酸基、それらの塩、又はアルコキシリル基、R³及びR⁴は、同一又は異なって、アゾ基の隣接炭素原子に電子吸引性基を有するアルキレン基、Aはエステル結合、アミド結合又はウレタン結合を示す) R³及びR⁴で表されるアルキレン基としては、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、テトラメチレンなどのC_{1~6}(好ましくはC_{2~4})アルキレン基が挙げられる。

[0046]前記式(H)において、R¹がC_{1~18}高級脂肪酸残基又はC_{6~20}アルキルフェニル、R²がカル

ボキシル基、硫酸基、スルホン酸基、又はそれらの塩、R³及びR⁴が、同一又は異なって、アゾ基の隣接炭素にシアノ基を有するC₂₋₆アルケレン基、Aがエステル結合であるのが好ましい。

【0047】前記式(I)で表される化合物の製造方法としては、特に制限されないが、各ユニットX、Y、Zに対応する化合物をそれぞれ反応させてもよく、ユニットX-Z(又はZ-Y)に対応する化合物と、ユニットY(又はX)に対応する化合物とを反応させてもよい。

【0048】なお、重合開始基を有する有機化合物の使用量は、重合性単量体の結合率(グラフト率)が高いため、少量(例えば、無機微粒子100重量部に対して、0.1～1.0重量部、好ましくは0.05～5重量部、さらに好ましくは0.1～3重量部程度)であってもよい。

【0049】前記重合性単量体としては、ビニル単量体、例えは、芳香族ビニル化合物[例えば、スチレン、アルキルスチレン(例えば、ビニルトルエンなど)、α-アルキルスチレン(例えば、α-メチルスチレンなど); α,β-不飽和カルボン酸[例えば、(メタ)アクリル酸などのモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの多価カルボン酸又はそれらの酸無水物(例えば、無水マレイン酸など)]; (メタ)アクリル酸のエステル[例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチルなどの(メタ)アクリル酸C₁₋₁₄アルキルエステル、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなど)、グリシジル(メタ)アクリレート]; (メタ)アクリラミド又はその誘導体(例えば、N-メチロール(メタ)アクリラミドなど); (メタ)アクリロニトリル; マレイミド又はその誘導体(例えば、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミドなど); カルボン酸ビニルエステル[例えば、酢酸ビニルなど]; 共役ジエン系単量体[例えば、ブタジエン、イソブレンなど]; オレフィン系単量体[例えば、エチレン、プロピレンなど]; ハロゲン化ビニル[例えば、塩化ビニルなど]; ハロゲン化ビニリデン[例えば、塩化ビニリデンなど]などが挙げられる。

【0050】また、架橋性単量体を併用し、有機層の強度、耐熱性などをコントロールしてもよい。架橋性単量体としては、例えば、多官能重合性単量体[エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリブロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、

リート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ベンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ベンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ベンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、メチレンビスアクリルアミドなど]などが挙げられる。

【0051】また、架橋性単量体として、例えば、架橋性官能基を有する単量体[エポキシ基含有単量体「グリシジル(メタ)メタクリレート、(メタ)アリルグリシジルエーテル、1-アリルオキシ-3,4-エポキシタン、1-(3-ブチニルオキシ)-2,3-エポキシブロバン、4-ビニル-1-シクロヘキセン-1,2-エポキシドなど」、メチロール基含有単量体又はその誘導体「N-メチロール(メタ)アクリラミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリラミドなどのN-C₁₋₄アルコキシメチル(メタ)アクリラミドなど」などを使用してもよい。

【0052】これらの重合性単量体は、単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。

【0053】なお、前記単量体を使用すれば、無機微粒子表面を有機層により有効に被覆できる。

【0054】重合性単量体の使用量は、無機微粒子100重量部に対して、1～500重量部、好ましくは5～300重量部、さらに好ましくは100～200(特に100～150)重量部程度である。重合性単量体の使用量が多すぎると発泡効率が低下する。

【0055】前記ガス発生成分を含む無機微粒子を、樹脂発泡体を得ための発泡剤として使用すれば、発泡剤の使用量が少量であっても樹脂中に均一に分散し、前記無機微粒子を核として発泡できるので、微細(ナノサイズ)で均一な気泡を有する樹脂発泡体を得ることができる。さらに、無機微粒子表面には有機層を形成すると、樹脂との親和性を大きく改善できとともに、樹脂への分散性をさらに大きく改善でき、さらに発泡温度を調整できる。

【0056】発泡剤の平均粒子径は、前記無機微粒子の平均粒子径にほぼ対応し、例えば、1nm～10μm、好ましくは5nm～1μm、さらに好ましくは10nm～0.5μm程度である。また、重合性単量体の重合体により有機層を形成した場合、発泡剤の平均粒子径は、例えば、5nm～10μm、好ましくは10nm～5μm、さらに好ましくは20nm～0.5μm程度である。

【0057】【発泡剤の製造方法】本発明の発泡剤は、前記無機微粒子にガス発生成分を保持させることによって得られる。例えば、無機微粒子をガス発生成分中に含浸させることによって調製してもよく、無機微粒子とガス発生成分とを含む溶液中から、ガス発生成分を保持した無機微粒子を析出させることによって調製してもよ

い。より具体的には、無機微粒子に対応する水溶性の金属化合物【例えば、塩（硫酸塩など）又はハロゲン化合物（塩化物など）】と、ガス発生成分とを含む水溶液のpHを調整することによって、ガス発生成分（特に水）を保持した無機微粒子を析出させてもよい。

【0058】有機層を有する発泡剤では、ガス発生成分を保持した無機微粒子を、結合性基及び疎水性基を有する化合物（特に、界面活性剤やシランカッピング剤など）で処理することにより調製できる。例えば、無機微粒子表面に、前記化合物を結合（例えば、含浸又は浸漬などによる物理吸着や化学結合）させることによって調製できる。特に、無機微粒子と、シランカッピング剤のアルコキシシリル基とを反応させることによって化学的に結合できる。

【0059】さらに、水を含む無機微粒子表面に有機層を形成した後、他のガス発生成分を含む溶液中に含浸させることによって、複数のガス発生成分を保持した無機微粒子を調製してもよい。

【0060】重合性単量体の重合体で構成された有機層を有する無機微粒子は、重合性基又は重合開始基を有し、無機微粒子と吸着又は結合する有機化合物を保持した無機微粒子の存在下で、重合性単量体の重合を行うことにより調製できる。重合体は、前記有機化合物（重合開始基を有する化合物を用いる場合には、有機化合物の覆蓋であってもよい）を介して無機微粒子と結合するようである。重合は、有機溶媒の存在下又は非存在下で行ってもよい。前記化合物を保持した無機微粒子は、有機溶媒（例えば、ヘキサンなどの脂族炭化水素類、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素類、トルエン、キレンなどの芳香族炭化水素類、メチレンクロライド、エチレンクロライドなどのハロゲン化炭化水素類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどのアルコール類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類など、特に極性有機溶媒）に容易に分散するため、有機溶媒中、前記無機微粒子の存在下で重合性単量体の重合を行うことができる。

【0061】【樹脂】本発明の発泡剤を使用して発泡する樹脂としては、発泡可能な樹脂であれば特に制限されず、熱可塑性樹脂、例えば、ポリエチレン、ポリアクリレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのオレフィン系樹脂、ポリスチレン、アクリロニトリル-ステレン共重合体（AS樹脂）、アクリロニトリル-ブタジエン-ステレン共重合体（ABS樹脂）などのステレン系樹脂、ポリ塩化ビニルなどのハロゲン含有ビニル系樹脂、ポリメタクリル樹脂などのアクリル系樹脂などが挙げられる。オレフィン系樹脂は、少なくともエチレンユニッ

トを含む樹脂（例えば、低密度、中密度又は高密度ポリエチレン、線状ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体など）であってもよい。

【0062】樹脂発泡体は、慣用の方法、例えば、前記発泡剤を添加して押出し成形する方法などによって行われる。例えば、加圧された閉鎖空間内で、溶融した樹脂（又は樹脂組成物）に発泡剤を注入して混合し、前記閉鎖空間よりも圧力が低い開放系（大気中など）に溶融混合物を押し出すことにより発泡させることができる。なお、発泡剤が予め添加された粒状又は粉末状の樹脂組成物を押出機に投入して発泡成形してもよい。また、必要により、発泡剤とともに、前記例示の発泡助剤（クエン酸などの有機酸など）を併用してもよい。

【0063】発泡剤の使用量は、樹脂100重量部に対して、1～50重量部、好ましくは5～40重量部、さらによくは10～30重量部程度である。

【0064】得られた樹脂発泡体の発泡倍率は、1.1～30倍、好ましくは1.3～1.5倍、さらに好ましくは1.5～10倍程度の範囲から選択できる。得られた樹脂発泡体の気泡は、連続気泡であってもよく、独立気泡であってもよい。平均気泡径は、200nm以下（例えば、1～150nm）、好ましくは100～120nm、さらに好ましくは20～100nm程度である。発泡体の密度は、所望の範囲、例えば、0.01～0.5g/cm³、好ましくは0.015～0.4g/cm³、さらによくは0.02～0.3g/cm³程度から選択できる。発泡体の形状は、特に制限されず、用途に応じて選択でき、例えば、シート状、ボード状、円柱状、円筒状、角柱状などであってもよい。

【0065】樹脂発泡体は、種々の添加剤（例えば、酸化防止剤（ヒンダードフェノール系酸化防止剤など）、紫外線吸収剤、耐熱安定剤、耐候安定剤などの安定剤、滑剤、離型剤、潤滑剤、染料や顔料などの着色剤、衝撃改良剤、可燃剤、結晶化促進剤、結晶核剤、帶電防止剤、難燃剤など）などを含有していてもよい。

【0066】本発明では、発泡剤が樹脂中に均一に分散できるため、均一で微細（ナノサイズ）な気泡を有する樹脂発泡体を得ることができる。そのため、透明性などの樹脂特性を低下することなく、高品質・高性能の樹脂発泡体が得られる。特に、ガス発生剤として水を使用した場合には、樹脂発泡体中に残存した水によって難燃性も向上できる。従って、得られた樹脂発泡体は、種々の分野（断熱材、建材、軽量構造材、包装材、絶縁材料などとして）で利用できる。

【0067】

【発明の効果】本発明では、ガス発生成分を含む無機微粒子を発泡剤（特に、無機微粒子表面に有機層が形成された発泡剤）を使用するので、樹脂中に前記発泡剤が均一に分散し、微細な気泡を有する樹脂発泡体を得ることができる。本発明の発泡剤では、少量であっても樹脂中

に均一に分散するので発泡効率が高く、高品質・高性能な樹脂発泡体を得ることができる。

【0068】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0069】実施例1(発泡剤1の調製)

10重量%AlCl₃・6H₂O水溶液100mLに10重量%Na₂CO₃水溶液約4mLを加え、溶液のpHを制御することによりアルミニウムドロゾルを調製した。このゾルに2重量%デシルベンゼンゼンスルホン酸ナトリウム(SDS)水溶液約30mLを加え、水相から分離したSDS吸着Al₂O₃回収し、室温で乾燥することにより、SDS吸着Al₂O₃粒子を得た。

【0070】得られた粒子は低～中極性溶剤に容易に分散し、トルエン分散液中の粒度分布をレーザードップラーワーク粒度分布計で測定したところ、平均粒子径は20nmであった。また熱分析による含水率は1.6重量%であった。

【0071】実施例2(発泡剤2の調製)

2重量%Al(OH)₃・10重量%KOH水溶液100mLにHCl水溶液(1N)約80mLを加え、溶液のpHを制御することによりアルミニウムドロゾルを調製した。このゾルに2重量%塩化カリウムアセテート(HTAC)水溶液約100mLを加え、

水相から分離したHTAC吸着Al₂O₃を回収し、室温で乾燥することにより、HTAC吸着Al₂O₃粒子を得た。

【0072】得られた粒子は低～中極性溶剤に容易に分散し、トルエン分散液中の粒度分布をレーザードップラーワーク粒度分布計で測定したところ、平均粒子径は1.2nmであった。また熱分析による含水率は1.8重量%であった。

【0073】実施例3(発泡剤3の調製)

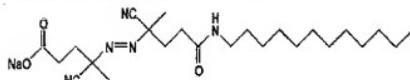
上記発泡剤1(SDS吸着Al₂O₃)1gをトルエン10mLに溶解させ、アゾジカルボンアミド0.2gを加えて12時間放置した。その後、メタノールを加えて沈殿させ、室温で乾燥することによりアゾジカルボンアミド含有粒子を得た。得られた粒子の平均粒子径は4.1nmであった。

【0074】実施例4(発泡剤4の調製)

10重量%AlCl₃・6H₂O水溶液100mLに10重量%Na₂CO₃水溶液約4mLを加え、溶液のpHを制御することによりアルミニウムドロゾルを調製した。このゾルに下記式で表される化合物Aの2重量%水溶液約30mLを加え、水相から分離して化合物Aが吸着したAl₂O₃回収し、室温で乾燥することにより、化合物A吸着Al₂O₃粒子を得た。

【0075】

【化1】



化合物A

【0076】次いで、この粒子1gをトルエン20mLに溶解し、ブチルメタクリレート1gを加え、窒素雰囲気下、8時間重合を行った。重合後、メタノールを加えて粒子を沈殿させて回収した。得られた粒子のトルエン分散液中の粒度分布をレーザードップラーワーク粒度分布計で測定したところ、平均粒子径は3.7nmであった。また熱分析による含水率は1.5重量%であった。

【0077】実施例5(樹脂発泡体の調製)

上記発泡剤1(1.6g)と、ヒドロキシプロピルセルロース84gとをアセトン100mL中で混合した後、乾燥させた。この混合物を2輪押出機に投入し、混練温度190°C、押出温度160°C、軸速度60rpm/分で押出して樹脂発泡体を調製した。得られた樹脂発泡体断面を走査電子顕微鏡(SEM)で観察したところ100nm以下の微細な気泡が密に生成していることが観察できた。

フロントページの焼き

F ターム(参考) 4F074 AA24 AA97 BA01 BA13 BA14
BA15 BA31 BA34 BA91 CA22
4J002 AA011 BB031 BB061 BB121
BC031 BC061 BD041 BG051
BN151 DA016 DE027 DE076
DB096 DE106 DE136 DE146
DE216 DE236 DG026 DG046
DJ006 DJ016 DJ036 DJ046
DJ056 EQ017 EQ027 ES007
FB086 FB266 FB296 FD016
FD327